

PN - JP11152583 A 19990608  
 PNFP - JP3154403B2 B2 20010409  
 TI - (A)

COATED DIE

AB - (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To reconcile the thermal cracking resistance of the surface of a die with oxidation resistance by regulating the average value of compressive residual stress in the range from the surface of the base metal of ceramic coating on the die base metal to a specified depth and in the whole body of coating respectively to specified ranges. SOLUTION: The die has a nitriding treated layer on the surface part, and on which one or more kinds of ceramic coating selected from the following three kinds is formed: (Ti1-x, Crx) N coating [where the atomic ratio (x) satisfies  $1.0 > x > 0.02$ ], coating obtd. by laminating titanium nitride coating contg. at least either TiN or Ti2N and chromium nitride layers contg. at least either CrN or Cr2N alternately for  $\geq$  five times and coating obtd. by laminating  $\geq$  two or more kinds of (Ti1-x, Crx) N thin coating with different compsns. mutually for  $\geq$  four times. The average value of the compressive residual stress in the range from the surface of the die base metal to a depth of 10  $\mu$ m is regulated to 0.2 to 1.5 GPa, and that in the whole body of the coating is regulated to 0.2 to 8 GPa.

IC - (A)

C23C28/02; B21J13/02; B22C9/06; C23C8/38; C23C14/06

- (B2)

C23C28/02; B22C9/06; C23C8/38; C23C14/06

FI - B21J13/02&A; B22C9/06&F; C23C14/06&A; C23C28/02; C23C8/38

FT - 4E087/AA05; 4E087/AA09; 4E087/BA04; 4E087/BA24; 4E087/CB01; 4E087/ED01; 4E087/ED03; 4E087/ED05; 4E087/ED06; 4E087/GA12; 4E093/FC04; 4K028/AA02; 4K028/AB01; 4K028/BA02; 4K028/BA12; 4K029/AA02; 4K029/BA58; 4K029/BA60; 4K029/BB02; 4K029/BC01; 4K029/BC02; 4K029/BC10; 4K029/BD05; 4K029/CA03; 4K029/DD06; 4K029/EA06; 4K029/FA06; 4K029/JA02; 4K044/AA02; 4K044/AB10; 4K044/BA02; 4K044/BA18; 4K044/BB05; 4K044/BB06; 4K044/BC02; 4K044/BC11; 4K044/CA11; 4K044/CA12; 4K044/CA13; 4K044/CA41

PA - (A)

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

IN - (A)

OHARA HISANORI

PR - JP19970333616 19971117

GVPI / DEPIVMT

PN - JP3154403B2 B2 20010409 DW200122 C23C28/02 006pp

- JP11152583 A 19990608 DW199934 C23C28/02 006pp

TI - Ceramic film coated metallic mould for iron or aluminum alloy material - has ceramic film that has specific mean value of compression residual stress at specified depth from its surface

AB - JP11152583 NOVELTY - The mean values of the compression residual stress covering the depth of 10 microns from the surface of the ceramic film is 0.2-1.5 GPa. Atomic ratio (x) of the film which is laminated four times or more alternately is 1.0 at least x at most 0.02 and the mean value of the compression residual stress of the whole ceramic film is 0.2-8 GPa. DETAILED DESCRIPTION - A ceramic film is coated on the nitriding layer that is formed on metallic mold base material. The ceramic film includes titanium nitride layer and chromium nitride layer comprising CrN, Cr2N.

- USE - Used for metallic mold for molding iron type material or aluminum alloy material for motor vehicle or machine components.

- ADVANTAGE - Improved heat resistant crack property and heat resistant oxidation resistance characteristics.

- (Dwg. 0/0)

IC - B21J13/02; B22C9/06; C23C8/38; C23C14/06; C23C28/02

PA - (SUME) SUMITOMO ELECTRIC IND CO

AN - 1999-397789 [34]

PR - JP19970333616 19971117

OPD - 1997-11-17

QPAJ / JPO

PN - JP11152583 A 19990608

PD - 1999-06-08

AP - JP19970333616 19971117

IN - OHARA HISANORI

PA - SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

TI - COATED DIE

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To reconcile the thermal cracking resistance of the surface of a die with oxidation resistance by regulating the average value of compressive residual stress in the range from the surface of the base metal of ceramic coating on the die base metal to a specified depth and in the whole body of coating respectively to specified ranges.

Reference from CSP-115-A

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USP10)**

BEST AVAILABLE COPY

- SOLUTION: The die has a nitriding treated layer on the surface part, and on which one or more kinds of ceramic coating selected from the following three kinds is formed: (Ti1-x, Crx) N coating [where the atomic ratio (x) satisfies  $1.0 \geq x \geq 0.02$ ], coating obtd. by laminating titanium nitride coating contg. at least either TiN or Ti2 N and chromium nitride layers contg. at least either CrN or Cr2 N alternately for  $\geq$  five times and coating obtd. by laminating  $\geq$  two or more kinds of (Ti1-x, Crx) N thin coating with different compsns. mutually for  $\geq$  four times. The average value of the compressive residual stress in the range from the surface of the die base metal to a depth of 10  $\mu$ m is regulated to 0.2 to 1.5 GPa, and that in the whole body of the coating is regulated to 0.2 to 8 GPa.

I - C23C28/02 ;B21J13/02 ;B22C9/06 ;C23C8/38 ;C23C14/06

**THIS PAGE BLANK (USP10)**

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152583

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
C 2 3 C	28/02	C 2 3 C	28/02
B 2 1 J	13/02	B 2 1 J	13/02 A
B 2 2 C	9/06	B 2 2 C	9/06 F
C 2 3 C	8/38	C 2 3 C	8/38
	14/06		14/06 A
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-333616

(22) 出願日 平成9年(1997)11月17日

(71) 出願人 000002190

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 大原 久典

兵庫県伊丹市尾陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 青木 秀實 (外1名)

(54) 【発明の名称】 被覆金型

(57) 【要約】

【課題】 金型表面の耐熱亀裂性と耐酸化性とを両立した被覆金型を提供する。

【解決手段】 窒化処理層を具える金型母材の表面に耐酸化性に優れたセラミックス被膜を形成する。このセラミックス被膜としては  $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$  の被膜 (但し  $x$  は原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ ) が挙げられる。ここで、金属母材の表面から深さ  $10 \mu m$  にわたっての圧縮残留応力の平均値を  $0.2 GPa$  以上、 $1.5 GPa$  以下とし、セラミックス被膜全体の圧縮残留応力の平均値を  $0.2 GPa$  以上、 $8 GPa$  以下とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金型母材の表面部に窒素を拡散浸透させた窒化処理層を有し、この窒化処理層の上にセラミックス被膜を形成した被覆金型であって、

このセラミックス被膜は次の①～③より選ばれた1種以上で構成され、

①  $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$  の被膜 (但し  $x$  は原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ )

② 化学式が  $TiN$  と  $Ti_2N$  の少なくとも一方を含む窒化チタン膜と、化学式が  $CrN$  と  $Cr_2N$  の少なくとも一方を含む窒化クロム層とを交互に5回以上積層した被膜

③ 組成が異なる2種類以上の  $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$  の薄膜 (但し  $x$  は原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ ) が交互に4回以上積層した被膜前記金型母材の表面から深さ  $10\mu m$  にわたっての圧縮残留応力の平均値が  $0.2GPa$  以上、 $1.5GPa$  以下で、前記セラミックス被膜全体の圧縮残留応力の平均値が  $0.2GPa$  以上、 $8GPa$  以下であることを特徴とする被覆金型。

【請求項2】 セラミックス被膜が  $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$  の被膜で (但し  $x$  は原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ )、この被膜の  $Cr$  の組成が母材側から被膜表面へ向けて増大した傾斜組成であることを特徴とする請求項1記載の被覆金型。

【請求項3】 金型母材表面とセラミックス被膜との間に  $TiN$  の被膜を介在したことを特徴とする請求項1または2に記載の被覆金型。

【請求項4】 窒化処理層の厚みが  $50\mu m$  以上、 $500\mu m$  以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の被覆金型。

【請求項5】 セラミックス被膜の厚みが  $0.5\mu m$  以上、 $40\mu m$  以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の被覆金型。

【請求項6】 金型の用途が、鉄系部品の温間または熱間鍛造用あるいはアルミニウム合金の鍛造用であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の被覆金型。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は自動車部品や機械部品等の鉄系部品あるいはアルミニウム合金部品を成形するのに最適な金型に関するもので、特に耐熱亀裂性と耐酸化性とに優れた金型に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 温間あるいは熱間での鍛造に用いられる鍛造型や鍛造に用いられる鋳型などの金型は、使用中に受ける高温 (一般的に  $500^\circ C$  以上) のために、金型表面の酸化による損傷や繰り返し熱応力による疲労亀裂が発生し、ヒートチェックと呼ばれる「肌荒れ」現象が生

じる。このような肌荒れは加工数の増大に伴って進行し、寸法精度の維持が困難になった時点で金型の寿命に達するとされる。

【0003】 このような金型の損傷を少しでも遅らせるために、現在、窒化処理 (タフトライド処理、ガス窒化処理、イオン窒化処理、浸炭窒化処理など) が幅広く用いられている。窒化処理の特徴は、鋼の金型母材表面に窒素を主成分とする元素を拡散浸透させ、表面硬度の増大、表面圧縮応力の導入などを図り、ヒートチェックに対する金型表面の耐久性を向上させることにある。しかし、窒化処理では金型表面の耐酸化性を向上させることはできず、金型表面の酸化による損傷、即ち「金型表面での酸化鉄の発生→酸化スケールの脱落→さらなる酸化の進行」という現象を抑制することはできていない。

【0004】 窒化処理以外の表面処理として広く使われているのは、化学蒸着法 (CVD法) あるいは物理蒸着法 (PVD法) による炭化チタン、窒化チタンあるいは炭窒化チタンなどのセラミックス被膜の形成である。また、TRD法あるいはTD法と呼ばれる熱反応・析出法による炭化バナジウムなども用いられている。しかし、これらの炭窒化チタン、炭化バナジウムなどは、それ自身の耐酸化性が  $500 \sim 600^\circ C$  付近で失われ、金型表面の酸化抑制には顕著な効果は得られていなかった。

【0005】 これらの欠点を克服するために、窒化処理などの表面硬化処理と、前記蒸着法などの被膜形成処理とを組み合わせる方法が開示されている。

【0006】 (1) 特開昭62-103368号公報では、金属基材の表面に窒化物層を形成し、セラミックコーティング層を被覆したセラミックコーティング金属を提案し、具体的な被膜形成方法としてCVD法を開示している。

【0007】 (2) 特開平2-125861号公報では、イオン窒化処理とイオンプレーティングを同一真空層内槽内で連続して行い、金属の窒化物、炭化物、炭窒化物、炭窒酸化物、酸化物等の膜を一層以上形成する方法を開示している。

【0008】 (3) 特開平5-984422号公報では、真空容器内で高周波電源を用いてプラズマを発生した窒素イオンを被処理物に衝突させて硬化層を作り、そのまま直ちにセラミックスコーティングする連続処理方法を開示している。

【0009】 (4) 特開平8-35075号公報では、金属部材をアンモニアガスと水素ガスの雰囲気下でグロー放電してイオン窒化し、このイオン窒化層の上にPVD法により硬質被膜を形成する方法を開示している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの先行技術はいずれも処理方法を単に開示しただけか材料系を開示したに止まっている。特に、耐熱亀裂性と耐熱酸化性とを同時に満足させる材料系と、その材料系が満足す

べき機械的特性の特徴を与えるものではなかった。

【0011】従って、本発明の主目的は、金型表面の耐熱亀裂性と耐酸化性とを両立した被覆金型を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒化処理による金型母材表面部の硬化層形成と、耐酸化性に優れたセラミックス被膜の形成とを組み合わせることで上記の目的を達成したもので、この二つの表面改質技術の相乗効果により長寿命の金型を実現する。

【0013】すなわち、本発明金型は表面部に窒化処理層を有する金型母材に次の①～③より選ばれる1種以上のセラミック被膜を具えたもので、金型母材の表面から深さ10 $\mu$ mにわたっての圧縮残留応力の平均値を0.2GPa以上、1.5GPa以下とすると共に、セラミックス被膜全体の圧縮残留応力の平均値を0.2GPa以上、8GPa以下としたことを特徴とする。

① ( $Ti_{1-x}, Cr_x$ ) Nの被膜 (但しxは原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ )

② 化学式がTiNとTi<sub>2</sub>Nの少なくとも一方を含む窒化チタン膜と、化学式がCrNとCr<sub>2</sub>Nの少なくとも一方を含む窒化クロム層とを交互に5回以上積層した被膜

③ 組成が異なる2種類以上の ( $Ti_{1-x}, Cr_x$ ) Nの薄膜 (但しxは原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ ) が交互に4回以上積層した被膜

【0014】ここで、本発明の金型には温間または熱間鍛造用の鍛造型や鋳造用の鋳型が含まれる。また、金型母材はJIS鋼種SKHやSKDあるいはこれらの相当材であるものが好ましい。

【0015】金型母材表面への窒化処理としては、タフトライド処理、ガス窒化処理、イオン窒化処理など、多数の窒化処理法が適用できる。ただし、多くの手法では窒化処理後の金型材表面に、化合物層あるいは脆化層と呼ばれる脆い化合物「 $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>Nあるいは $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N」が発生するため、このような化合物層を研磨して除去することが望ましい。なお、イオン窒化処理を用いれば、上述の化合物層を形成させることなく窒化処理が実現できる。窒化処理層の厚みは、50 $\mu$ m以上、500 $\mu$ m以下であることが好ましい。金型母材の表面から深さ10 $\mu$ mにわたっての窒化処理層の圧縮残留応力の平均値は、窒化処理時の処理温度や窒化層の深さを最適化することで、0.2GPa以上、1.5GPa以下とできる。

【0016】このような窒化処理層の上に形成されるセラミックス被膜は耐酸化性に優れたものとする。耐酸化性に優れたセラミックス被膜としては、窒化チタンにクロム元素を添加したものが挙げられる。窒化チタンにクロム元素を添加することで耐酸化性が大きく向上する。クロムの添加量としては、被膜の組成を ( $Ti_{1-x}, C$

$r_x$ ) Nで表したときに (xは原子比)、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ であることが必要である。このときに、母材側から被膜表面側へ向けて、( $Ti_{1-x}, Cr_x$ ) Nの被膜の組成が連続的あるいは段階的にクロムリッチへと傾斜していることが好ましい。このセラミックス被膜を、化学式がTiNとTi<sub>2</sub>Nの少なくとも一方からなる窒化チタン層と化学式がCrNとCr<sub>2</sub>Nの少なくとも一方からなる窒化クロム層とを交互に5回以上積層した被膜や、組成が異なる2種類以上の ( $Ti_{1-x}, Cr_x$ ) Nの薄膜 (但しxは原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ ) を交互に4回以上積層した被膜としても同等以上の金型寿命を得ることができる。

【0017】セラミックス被膜全体の圧縮残留応力の平均値は、被膜形成時の条件を最適化することで0.5GPa以上、8GPa以下とできる。セラミックス被膜の全体厚みは0.5 $\mu$ m以上、40 $\mu$ m以下が好ましい。なお、セラミックス被膜の和金型母材との間に窒化チタン膜を介在させればより好ましい。

【0018】上記のように構成を限定した主な理由は次の通りである。窒化処理は、耐熱亀裂性向上という優れた効果をもたらすとされているが、この処理法を単独で用いたとしても、金型の寿命は鋼の持つ低い耐酸化性によってすぐに限界に達してしまう。窒化処理層には、適切な圧縮残留応力が存在していることが必須である。

【0019】この残留応力とは、X線回折法 (sin<sup>2</sup>ψ法) で測定されるものであり、金型母材の表面から深さ10 $\mu$ mにわたっての残留応力の平均値が0.2GPa以上、1.5GPa以下の圧縮応力とする必要がある。圧縮残留応力が0.2GPaより小さい、あるいは引張りの残留応力になっている場合は、熱亀裂の発生抑制効果が得られず好ましくない。また、圧縮残留応力が1.5GPaを越えると、逆に亀裂発生を促進してしまうため好ましくない。

【0020】金型表面に形成されるセラミックス被膜は、従来からあるセラミックスではなく、窒化チタンをベースとしたセラミックス被膜にクロム元素を添加することで耐酸化性を向上させる。同時に被膜中には圧縮残留応力が存在していることが必須であり、上に述べたX線回折法で測定される。具体的には被膜全体の残留応力の平均値が0.5GPa以上、8GPa以下の圧縮応力であることが必須である。圧縮残留応力の平均値が0.5GPaより小さい、あるいは引張りの残留応力になっている場合は、熱亀裂発生抑制効果が不十分である。また、圧縮残留応力が8GPaを越えると、逆に亀裂発生を促進してしまうため好ましくない。

【0021】金型表面部の窒化処理層の深さは、50 $\mu$ m以上、500 $\mu$ m以下であることが望ましい。50 $\mu$ m未満の処理では顕著な効果を得ることができない。また、500 $\mu$ mを越える窒化処理層を得る処理にはかなりの長時間を要するため、費用対効果の点で経済的では

ない。

【0022】窒化チタンセラミックスにクロム元素を添加することで、被膜の耐酸化性を向上させることができる理由は、被膜中のクロムが、金型の使用時の高温大気雰囲気中で酸化し、被膜表面に酸化クロムの強固な保護膜を形成するためである。この様な緻密な酸化被膜は、窒化チタン被膜の酸化の進行を大幅に抑制する効果を持っており、金型表面の酸化摩耗を大きく抑制する。被膜の組成としては $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$ で表現したときに $(xは原子比)$ 、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ であることが好ましい。組成 $x$ の上限は、物質の特性から1.0である。組成 $x$ が0.02を下回ると、耐酸化性向上の効果が得られない。

【0023】また、窒化チタンセラミックスへのクロムの添加方法については、被膜厚み方向の組成を均一にするものの他、次のように工夫することで一層耐酸化性を向上させることができる。

【0024】(A) 母材側をチタンリッチな $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$ の被膜とし、被膜表面側をクロムリッチな $(Ti_{1-x}, Cr_x)N$ の被膜とすることで、被膜表面側の耐酸化性を特に向上させておく。

【0025】(B) 化学式 $TiN$ と $Ti_2N$ の少なくとも一方を含む窒化チタン膜と、化学式 $CrN$ と $Cr_2N$ の少なくとも一方を含む窒化クロム膜とを交互に4回以上繰り返して積層した構造とすることで、一層が摩耗して消失しても次の層が顔を出すことで効果が持続する。

【0026】(C) それぞれ組成の異なる2種類以上の

$(Ti_{1-x}, Cr_x)N$ の薄膜(但し $x$ は原子比であり、 $1.0 \geq x \geq 0.02$ )を交互に4回以上繰り返して積層した構造とすることで、一層が摩耗して消失しても次の層が顔を出すことで効果を持続させる。

【0027】セラミックス被膜の全体厚みとしては、 $0.5\mu m$ 以上、 $40\mu m$ 以下であることが好ましい。 $0.5\mu m$ を下回ると、被膜処理の効果が得られない。また、 $40\mu m$ を越えると、使用時の衝撃によって被膜が自己破壊するため、好ましくない。

【0028】なお、セラミックス被膜と母材との間に窒化チタン膜を挿入することで、母材表面の窒化処理層と上記セラミックス被膜との密着性を最大限に発揮させることができて好ましい。

【0029】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を説明する。

(試験例1) JIS鋼種SKD61からなる $\phi 40 \times h 30mm$ の円筒形状のブロックを作り、焼き入れ、焼き戻しによる熱処理を施して、ロックウェルCスケール硬度を52とした。このブロックの端面を粗さ0.5Z以下に研磨した。

【0030】このブロックの研磨面に、表1に示した本発明に基づく表面処理を施した(実施例1~16)。また、比較のために、表2に示した比較例を作製した(比較例1~13)。

【0031】

【表1】

試料名称	窒化処理			組成	第一層 TiN膜	全体厚み ( $\mu m$ )	残留応力 GPa	亀裂発生開始 サイクル数
	手法	窒化層深さ ( $\mu m$ )	残留応力 GPa					
実施例1	タフトライド	250	1.8	$(Ti_{0.97}, Cr_{0.03})N$	あり	3.8	2.5	4600
実施例2	タフトライド	55	0.7	$(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$	あり	0.55	2.2	5100
実施例3	タフトライド	250	1.2	$(Ti_{0.7}, Cr_{0.3})N$	なし	6.7	4.8	3800
実施例4	タフトライド	250	1.4	$(Ti_{0.0}, Cr_{1.0})N$	なし	15.8	1.4	4300
実施例5	タフトライド	250	1.2	TiN/CrNを6回積層	あり	5.4	1.3	5600
実施例6	タフトライド	250	1	TiN/CrNを5回積層	あり	5.4	1.4	6100
実施例7	イオン窒化	100	0.8	TiN/CrNを5回積層	あり	4.8	1.4	7300
実施例8	タフトライド	440	1.45	$(Ti_{0.7}, Cr_{0.3})N / (Ti_{0.1}, Cr_{0.9})N$ を5回積層	あり	8.4	1.8	4900
実施例9	タフトライド	440	1.42	$(Ti_{0.7}, Cr_{0.3})N / (Ti_{0.1}, Cr_{0.9})N$ を10回積層	あり	6.4	1.8	5400
実施例10	イオン窒化	100	0.75	$(Ti_{0.7}, Cr_{0.3})N / (Ti_{0.1}, Cr_{0.9})N$ を5回積層	なし	6.5	3.2	6000
実施例11	イオン窒化	25	0.22	$(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$	なし	2.6	2.6	5100
実施例12	イオン窒化	100	0.9	$(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$	あり	0.4	7.5	2900
実施例13	イオン窒化	100	0.85	$(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$	あり	2.2	0.9	3300
実施例14	タフトライド	15	0.21	$(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$	あり	0.55	6.4	1600
実施例15	イオン窒化	100	0.87	$(Ti_{0.97}, Cr_{0.03})N$ から $(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$ へ傾斜	あり	4.8	4.1	4200
実施例16	イオン窒化	15	0.23	$(Ti_{0.97}, Cr_{0.03})N$ から $(Ti_{0.9}, Cr_{0.1})N$ へ傾斜	あり	4.9	3.9	2400

【0032】

【表2】



試料名称	窒化処理			膜				電界発生開始 サイクル数
	手 法	窒化層厚さ ( $\mu\text{m}$ )	残留応力 GPa	組 成	第一層 TiN膜	全体厚み ( $\mu\text{m}$ )	残留応力 GPa	
比較例1	イオン窒化	100	0.3	TiN/CrNを4回積層	あり	5.4	1.5	500
比較例2	イオン窒化	100	0.4	(Ti0.7,Cr0.3)N/(Ti0.1,Cr0.9)Nを3回積層	あり	8.4	2.4	800
比較例3	イオン窒化	100	0.25	TiN	あり	5.4	2.8	300
比較例4	イオン窒化	100	0.8	なし	—	なし	—	200
比較例5	なし	0	0.2	TiN	あり	5.4	8.1	200
比較例6	なし	0	0.4	(Ti0.7,Cr0.3)N	なし	6.7	1.4	800
比較例7	なし	0	0.3	(Ti0.7,Cr0.3)N/(Ti0.1,Cr0.9)Nを10回積層	あり	4.8	2.4	800
比較例8	なし	0	0.4	(Ti0.97,Cr0.03)Nから(Ti0.3,Cr0.7)Nへ傾斜	あり	6.7	2.7	800
比較例9	なし	0	0.2	TiN/CrNを500回積層	あり	4.6	1.2	300
比較例10	イオン窒化	75	0.15	(Ti0.3,Cr0.7)N	なし	2.8	0.4	200
比較例11	イオン窒化	100	0.14	(Ti0.3,Cr0.7)N	あり	8.4	0.3	200
比較例12	イオン窒化	85	0.12	(Ti0.3,Cr0.7)N	なし	2.8	6.5	100
比較例13	イオン窒化	120	0.18	(Ti0.3,Cr0.7)N	あり	8.5	9.1	100

【0033】なお、表1、2において、窒化処理またはセラミックス被膜形成手法の詳細は次の通りである。

〔手法1〕タフトライド処理：温度550℃、時間30分～20時間、塩浴中で保持し、表面に深さ25～450 $\mu\text{m}$ の硬化層を得た。この表面に生成した深さ10 $\mu\text{m}$ の化合物層を研磨除去し、表面粗さを0.5Zとした。なお、タフトライド処理の温度を変えて、硬化層表面の残留応力を変化させたものも用意した。

【0034】〔手法2〕イオン窒化処理：温度500℃、時間15分～2時間、窒素ガス60流量%、水素ガス40流量%、処理槽内圧力2 Torr、母材に印加した直流電圧-100V、同周波電力(13.56MHz)1000Wの条件で、表面に15～120 $\mu\text{m}$ (比較例も含む)の硬化層を得た。この表面には有害な化合物層は生成しなかったが、プラズマ処理によって荒らされた表面を軽くラッピングし、粗さ0.5Zの表面を得た。なお、イオン窒化処理の温度を変えて、硬化層表面の圧縮残留応力を変化させたものも用意した。

【0035】〔手法3〕 $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}$ 被膜形成：まず、アークイオンプレーティング法により下地TiNを約0.5 $\mu\text{m}$ 形成し、この膜形成に連続して同法により厚み3.1 $\mu\text{m}$ で $x=0.03$ の $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}$ 被膜を形成した。 $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}$ 被膜の形成条件は、蒸発源：目標とする組成 $x$ で決まるチタンクロム合金(Cr組成は100 $\times x$ 原子%)、アーク電流100A、母材温度450℃、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30m Torr、母材に印加した直流電圧-200V、処理時間30分である。その結果、被膜の全体厚みは3.6 $\mu\text{m}$ となった。同様にして処理時間を変えて、全体の厚みの異なる $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}$ 被膜を形成した。また、蒸発源の金属組成を変えて、 $x=0.03, 0.3$ および0.7の $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}$ 被膜を形成した。さらに、母材温度を変化させて、被膜中の残留応力を変化させたものも用意した。

【0036】〔手法4〕TiN/CrN被膜形成：純チタン(不可避不純物を0.5重量%以下含む)あるいは純クロム(不可避不純物を0.5重量%以下含む)のそれぞれで作製された蒸発源を各1個ずつ用いて、これら二つの蒸発源を真空槽内壁に対向するように配置した。二つの蒸発源の中心に回転テーブルを配置し、そこに母材を取り付けた。アークイオンプレーティング法を用いて、それぞれの蒸発源のアーク電流100A、母材温度450℃、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30m Torr、母材に印加した直流電圧-200V、テーブルの回転数0.3 rpm、処理時間20分の条件で、厚み2 $\mu\text{m}$ のTiN/CrN被膜を形成した。積層の繰り返し回数は6回であった。また、テーブルの回転数を変えて積層の繰り返し回数が25回、500回の実施例と同回数で4回、500回の比較例を作製した。さらに、母材温度を変化させて、被膜中の残留応力を変化させたものも用意した。

【0037】〔手法5〕 $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}/(\text{Ti}_{1-x'}, \text{Cr}_{x'})\text{N}$ 被膜形成：手法4に準ずる方法で、組成の異なるチタンクロム合金を一つずつ作製し、真空槽内壁に対向させて設置した。テーブルの回転数は0.3 rpmとした。その他の条件は手法4と同様であり、処理時間20分で厚み2 $\mu\text{m}$ の $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}/(\text{Ti}_{1-x'}, \text{Cr}_{x'})\text{N}$ 被膜を形成した。積層の繰り返し回数は6回であった。また、テーブルの回転数を変えて積層の繰り返し回数を10回、80回とした実施例と、テーブル回転数を0.15 rpmとし、積層の繰り返し回数を3回とした比較例も作製した。さらに、母材温度を変化させて、被膜中の残留応力を変化させたものも用意した。

【0038】〔手法6〕 $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N} \rightarrow (\text{Ti}_{1-x'}, \text{Cr}_{x'})\text{N}$ 傾斜組成被膜形成：アークイオンプレーティング法により、目標とする組成 $x, x'$ で決まるチタンクロム合金(Cr組成は100 $\times x$ 原子

%,  $100 \times x'$  (原子%) で作製された蒸発源を距離300mmの間隔を開けて2基平行に配置し、アーク電流100A、母材温度450℃、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30mTorr、母材に印加した直流電圧-200V、処理時間60分の条件で、母材を二つの蒸発源の間をゆっくりと平行移動させることで、厚み2μmの( $Ti_{1-x}$ ,  $Cr_x$ )N $\rightarrow$ ( $Ti_{1-x'}$ ,  $Cr_{x'}$ )N傾斜組成被膜を形成した。ここでは $x=0.03$ ,  $x'=0.7$ とした。また、母材温度を変化させて、被膜中の残留応力を変化させたものも用意した。

【0039】〔手法7〕TiN被膜形成：手法3に準ずる方法で、チタンで作製された蒸発源を用い、処理時間を変えて厚さの異なるTiN被膜を形成した。

【0040】また、金型の金属表面近傍および被膜の残留応力の測定は、 $\sin^2 \psi$ 法によるX線回折法を用いて実施した。そして、これらの実施例および比較例について、表面処理面全面に、600℃大気中加熱(60秒)～水中急冷(60秒)の繰り返し熱負荷を作用させ

た。この熱サイクルを100回単位で作用させた後の処理面の損傷を光学顕微鏡にて観察した。試験結果も併せて表1, 2に示す。

【0041】表1, 2から明らかなように、実施例では熱亀裂の発生が大幅に抑制されていることが確認された。

【0042】(試験例2)試験例1における実施例4、6、10、15と比較例5、6、10、13を、温間鍛造用の金型パンチ(JIS鋼種SKH51、ロックウェルCスケール硬度53)に処理し、実際に温間鍛造時の金型寿命評価を行った。鍛造時には、金型表面は700℃まで加熱されていた。寿命の判定は、被加工材の寸法精度が規定の範囲を越えた時点とした。寿命評価結果を表3に示す。各実施例では金型の寿命が大きく向上していることが確認された。

【0043】

【表3】

試料名称	窒化処理			組成	膜			金型寿命 (ショット)
	手法	窒化層厚さ (μm)	残留応力 GPa		第一層 TiN膜	全体厚み (μm)	残留応力 GPa	
実施例4	タフトライド	250	1.4	(Ti0.9, Cr0.1)N	なし	15.6	1.4	13000
実施例6	タフトライド	250	1	TiN/CrNを25回積層	あり	5.4	1.4	16000
実施例10	イオン窒化	100	0.75	(Ti0.7, Cr0.3)N/(Ti0.1, Cr0.9)Nを80回積層	なし	6.5	3.2	14500
実施例15	イオン窒化	100	0.87	(Ti0.97, Cr0.03)Nから(Ti0.3, Cr0.7)Nへ傾斜	あり	4.8	4.1	11000
比較例6	なし	0	0.4	(Ti0.7, Cr0.3)N	なし	6.7	1.4	2100
比較例7	なし	0	0.9	(Ti0.7, Cr0.3)N/(Ti0.1, Cr0.9)Nを10回積層	あり	4.8	2.4	1900
比較例10	イオン窒化	75	0.15	(Ti0.3, Cr0.7)N	なし	2.8	0.4	1500
比較例13	イオン窒化	120	0.18	(Ti0.3, Cr0.7)N	あり	3.5	3.1	1200

【0044】(試験例3)試験例2における実施例4、6、10、15と比較例5、6、10、13を、アルミニウム合金鍛造用の鋳抜きピン(JIS鋼種SKD61、ロックウェルCスケール硬度51)に処理し、実際にアルミニウム合金の鍛造時の鋳抜きピンの寿命評価を行った。鍛造方法は重力鍛造とし、鋳抜きピン表面は6

70℃まで加熱されていた。寿命の判定は、被加工材の寸法精度が規定の範囲を越えた時点とした。寿命評価結果を表4に示す。本発明品では鋳抜きピンの寿命が大きく向上していることが確認された。

【0045】

【表4】

試料名称	窒化処理			組成	膜			鋳抜き寿命 (ショット)
	手法	窒化層厚さ (μm)	残留応力 GPa		第一層 TiN膜	全体厚み (μm)	残留応力 GPa	
実施例4	タフトライド	250	1.4	(Ti0.9, Cr0.1)N	なし	15.6	1.4	28000
実施例6	タフトライド	250	1	TiN/CrNを25回積層	あり	5.4	1.4	36000
実施例10	イオン窒化	100	0.75	(Ti0.7, Cr0.3)N/(Ti0.1, Cr0.9)Nを80回積層	なし	6.5	3.2	33000
実施例15	イオン窒化	100	0.87	(Ti0.97, Cr0.03)Nから(Ti0.3, Cr0.7)Nへ傾斜	あり	4.8	4.1	25000
比較例6	なし	0	0.4	(Ti0.7, Cr0.3)N	なし	6.7	1.4	3900
比較例7	なし	0	0.8	(Ti0.7, Cr0.3)N/(Ti0.1, Cr0.9)Nを10回積層	あり	4.8	2.4	3700
比較例10	イオン窒化	75	0.15	(Ti0.3, Cr0.7)N	なし	2.8	0.4	2900
比較例13	イオン窒化	120	0.18	(Ti0.3, Cr0.7)N	あり	3.5	3.1	2300

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば耐熱亀裂性と耐酸化性を両立でき、従来技術では達成困難であった高温雰囲気下で用いられる鍛造型や鋳型などの

金型の寿命向上が達成できる。特に、自動車部品や機械部品等の鉄系部品の鍛造型またはアルミニウム合金部品の鋳造型としての利用が期待される。